

SUR
LE β NAPHTOL α SULFONÉ
ET
L'ACIDE NAPHTIONIQUE

DISSERTATION
PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITÉ DE BÂLE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PAR
JOSEPH ZÜBELEN
D'ASPACH-LE-BAS (H^{TE} ALSACE.)

BÂLE
IMPRIMERIE EMILE BIRKHAEUSER
1888.

SUR
LE β NAPHTOL α SULFONÉ
ET
L'ACIDE NAPHTIONIQUE

DISSERTATION
PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITÉ DE BÂLE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PAR
JOSEPH ZÜBELEN
D'ASPACH-LE-BAS (HTE ALSACE.)

BÂLE
IMPRIMERIE EMILE BIRKHAUSER
1888.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

À MES CHERS PARENTS



TÉMOIGNAGE DE PROFONDE RECONNAISSANCE.

Il m'est un devoir agréable d'exprimer à cette place mes plus sincères remerciements à mes chers et vénérés maîtres, Monsieur le Professeur J. PICCARD pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail, Monsieur le Professeur R. NIETZKI et Monsieur le Docteur E. NOELTING pour les bons conseils qu'ils m'ont donnés pendant toute la durée de mes études.

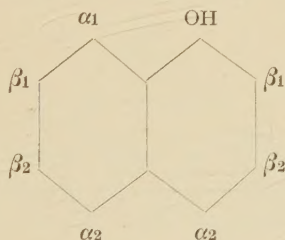
PREMIÈRE PARTIE.

SUR

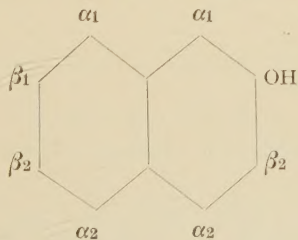
Le β Naphtol α sulfoné.

Le β naphtol a été découvert par M. Schæffer.¹⁾ En sulfonant la naphtaline il se forme deux dérivés sulfonés dont l'un est une α sulfonaphtaline, l'autre une β sulfonaphtaline. On sépare ces deux isomères en transformant les produits de réaction en leurs sels de soude. Le sel de sodium de la β sulfonaphtaline se sépare en premier, tandis que celui de l' α sulfonaphtaline reste dans les eaux mères avec un peu de β .

En fondant avec la potasse, chacun de ces dérivés sulfonés donne la naphtaline hydroxylée correspondante; le dérivé α sulfoné donne de l' α naphtol qui a pour formule:

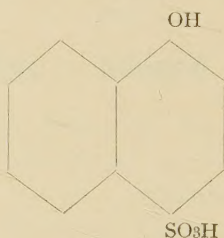


et la β sulfonaphtaline donne du β naphtol

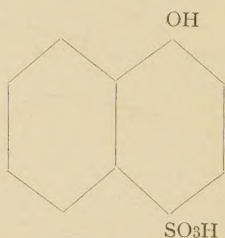


¹⁾ Schæffer An. C. Pharm, 152, p. 279, 1869.

Ces naphtols une fois obtenus on les a sulfonés et les premiers essais de sulfonation ont été faits par M. Schæffer¹⁾. En chauffant doucement au bain-marie une partie d' α naphtol et deux parties d'acide sulfurique ordinaire il a obtenu un acide α naphtol sulfonique qu'on appelle généralement α naphtol α sulfonique et dont la constitution serait:



mais qui probablement n'est pas un produit pur vu qu'il n'est pas identique avec l'acide naphtol sulfonique dérivant de l'acide naphthionique et qui a la constitution :



M. Schæffer sulfona en même temps le β naphtol. Traité dans les mêmes conditions que l' α naphtol il obtint un acide sulfonique désigné sous le nom d'acide de Schæffer et de constitution encore incertaine. Généralement on lui donne la formule²⁾:



¹⁾ Schæffer An. C. Pharm. 152. p. 293. 1869.

²⁾ Nœlting et Reverdin. Sur la constitution de la naphthaline et de ses dérivés; Tableau 7.

Depuis d'autres essais de sulfonation ont été faits. Suivant MM. Armstrong¹⁾ et R. Nietzki²⁾ l'acide sulfurique froid transforme le β naphthol en acide β naphthylsulfurique $C_{10}H_7O \cdot SO_3H$.

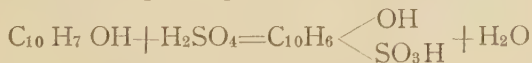
Ce produit se décompose sous l'influence d'un excès d'acide sulfurique, ou en élevant la température, en donnant deux acides naphthol sulfoniques, dont l'un est identique à celui obtenu par M. Schæffer. Le second acide appelé acide de Bayer ou de Rumpf fut découvert dans la fabrique de matières colorantes anciennement Friedrich Bayer et Cie.³⁾ Il est encore appelé acide crocique, probablement de *Kρρκεος* (jaune de safran) qui est la couleur de son dérivé dinitré.

L'acide crocique se prépare le plus avantageusement en prenant 100 gr. de β naphthol bien pulvérisé qu'on mélange rapidement à 200 gr. d'acide sulfurique à 66° B^e, en ayant soin que la température ne dépasse pas 60°. ⁴⁾ Quand le β naphthol a passé en solution on verse le tout dans l'eau froide et on fait le sel de sodium. Celui-ci recueilli et séché est traité par 3—4 parties d'alcool à 90%, et filtré à chaud. Par refroidissement il cristallise un corps dont la formule est :

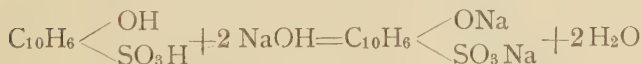


et qui n'est autre que le sel bisodique de l'acide crocique. L'acide de Schæffer qui se forme en même temps se trouve aussi éliminé car son sel de soude est insoluble dans l'alcool.

Les réactions qui se passent sont les suivantes :



et :



Cet acide a été principalement étudié au point de vue de la formation de nouvelles matières colorantes par Friedrich

¹⁾ Armstrong. Berl. Ber. 15 p. 201 et 207. 1882.

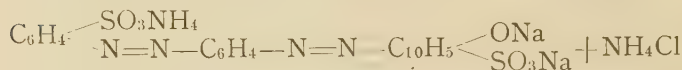
²⁾ Nietzki. Berl. Ber. 15 p. 305. 1882.

³⁾ Friedrich Bayer et Cie. D. R. P. 18027 18 Mars 1881.

⁴⁾ Schultze. Chemie des Steinkohlentheers, 2^{me} Edition p. 635.

Bayer et Cie. et peu au point de vue scientifique, comme en général tous les acides naphthol sulfoniques.

Ils obtinrent le Crocéinscharlach en copulant le dérivé diazoïque du sulfoamidoazobenzol avec l'acide crocique en solution alcaline :



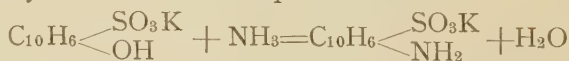
D'autre part ils ont obtenu une matière colorante par nitration de l'acide crocique¹⁾ et dont le sel de potassium est désigné sous le nom de Crocéingelb.

Ce Crocéingelb était regardé comme formé de produits résultants d'une nitration à différents degrés de l'acide crocique, mais l'étude de cette nitration reprise dans des conditions déterminées nous montre qu'il y a formation d'un dérivé dinitré bien défini.

Sur la position du groupe sulfo dans le β naphthol α sulfoné.

Pour déterminer la position du groupe sulfo dans l'acide crocique et voir s'il se trouve en α ou en β d'ans l'un des noyaux, j'ai procédé de la manière suivante :

On commence par remplacer l'hydroxile de l'acide crocique par un groupe amide. Pour cela on chauffe cet acide avec de l'ammoniaque en tube scellé à 210°, on obtient ainsi une naphtylamine sulfonée d'après la réaction :



Pour la purifier, on extrait le produit de la réaction par l'eau, on filtre, neutralise avec l'acide chlorhydrique, l'acide

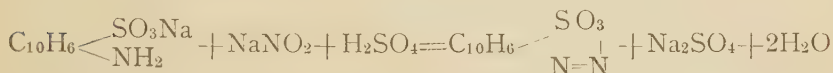
¹⁾ Friedrich Bayer et Cie. Berl. Ber. 15 p. 1352 1882.

libre précipite alors. On peut le purifier en le cristallisant après l'avoir transformé en sel de potassium. Ce produit est identique avec l'acide β naphthylamine α sulfonique de Dahl et Cie.¹⁾

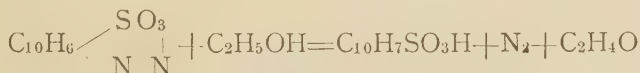
Cette naphthylamine sulfonée se laisse facilement diazoter.

Si on a préparé $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} SO_3H \\ \diagdown \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ il faut ajouter de l'alcali, généralement de la soude, pour la rendre soluble dans l'eau; puis on ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la diazotation, on refroidit et en ajoutant lentement un peu plus que la quantité théorique de nitrite de soude on obtient une sulfodiazonaphtaline.

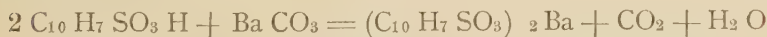
Avec le sel de soude la réaction est la suivante:



Ce diazo qui est insoluble dans l'eau est filtré et lavé avec un peu d'alcool, puis on le chauffe au bain-marie pendant quelque temps, avec un assez grand excès d'alcool. Par suite de l'action de ce dernier il se forme une sulfonaphtaline qui passe en solution:



Pour retirer la sulfonaphtaline on distille l'excès d'alcool, on étend d'eau, traite par le carbonate de baryum, filtre bouillant, lave à l'eau chaude et on a ainsi le sel de baryum dans la solution.



Ce sel de baryum est transformé en sel de potassium par l'addition de la quantité nécessaire de sulfate de potasse.



On sépare le sel de potassium du sulfate de baryum et on laisse cristalliser. On le fond ensuite avec trois fois son poids de potasse caustique à 210°, jusqu'à ce qu'une goutte de la masse fondue versée sur une plaque de fer devienne

¹⁾ Dahl et Cie, D. R. P. 29084, 2 Mars 1884.

dure et cassante. On arrête alors la fusion, traite par l'acide chlorhydrique étendu, puis en extrayant à l'éther on obtient un corps blanc qui n'est autre chose que de l' α naphthol.

$$\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{SO}_3 \text{K} + 2 \text{KOH} = \text{C}_{10} \text{H}_7 \text{OK} + \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{O}$$

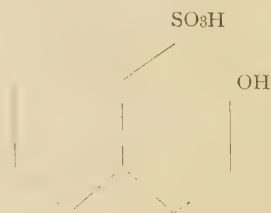
et

$$\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{OK} + \text{HCl} = \text{C}_{10} \text{H}_7 \text{OH} + \text{KCl}$$

Ce corps donne en effet toutes les réactions de l' α naphthol. Avec l'hypochlorite de chaux il donne une coloration violette. Avec le chlorure ferrique il se forme un précipité floconneux blanc, passant de suite au rouge, puis lentement au violet en donnant du dinaphthol.

Une autre réaction caractéristique est la formation d'un colorant rouge avec le diazo de l'acide sulfanilique; ce colorant passe au violet par l'addition d'acide sulfurique. Le point de fusion a été également déterminé et s'est trouvé correspondant à celui de l' α naphthol 93^0 — 94^0 .

Il s'est donc bien formé de l' α naphthol lors de la fusion potassique et par conséquent le groupe sulfo occupe une position α dans l'un des noyaux. L'acide crocique est donc un naphthol sulfoné dans lequel l'hydroxyle est en β et le groupe sulfo en α . On le regarde généralement comme ayant la constitution suivante:¹⁾



La transformation de l'acide crocique en un acide phtalique au moyen des oxydants n'a pas abouti à un résultat favorable; cette synthèse nous donnerait de suite une constitution certaine suivant qu'on obtiendrait un acide phtalique ou un acide sulfophtalique.

¹⁾ Nœlting et Reverdin. Sur la constitution de la naphthaline et de ses dérivés. Tableau 7.

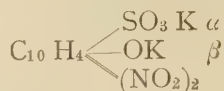
Acide dinitro β naphтол α sulfonique Sel dipotassique.

Ce corps s'obtient par la nitration du β naphтол α sulfonique ou acide crocique. Cette nitration s'effectue le mieux en dissolvant 4 parties d'acide crocique dans 15 parties d'eau, on chauffe doucement au bain-marie, puis on ajoute peu à peu de l'acide nitrique concentré dans la proportion de 1^{cmc} d'acide pour 1 gr. de substance. La nitration se fait tout en chauffant au bain-marie en ayant soin de n'ajouter l'acide que très lentement et peu à la fois autrement la réaction devient trop vive; le même inconvénient se présente quand on commence la réaction à froid ou si on n'agite pas. Quand on a fini d'introduire l'acide nitrique on laisse encore quelque temps sur le bain-marie pour achever la réaction, puis on ajoute au produit de nitration ainsi obtenu une solution concentrée de potasse caustique. Il se forme immédiatement un corps finement cristallisé qui est insoluble dans un excès de potasse; on laisse reposer une journée puis on filtre. Le produit obtenu est redissout dans peu d'eau chaude dont il cristallise; si la solution est très concentrée il se forme immédiatement un précipité orange-rougeâtre, si au contraire la solution est plus étendue les cristaux sont d'un orange plus jaune. Les cristaux formés par ce corps se présentent sous forme d'aiguilles qu'on obtient pures après plusieurs cristallisations.

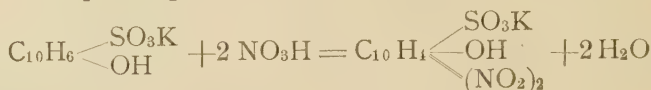
L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

Théorie pour $C_{10}H_4 \begin{cases} \text{SO}_3 K \alpha \\ \text{OK} \beta \\ (\text{NO}_2)_2 \end{cases}$		Expérience
C	30.76	30.50
H	1.02	1.31
N	7.17	7.30
S	8.20	8.30
K	20.00	20.02

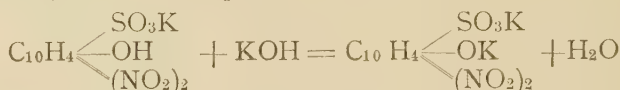
D'après ces résultats on peut donc conclure à la formation d'un dérivé dinitré de l'acide crocique :



La réaction qui a lieu est la suivante si on travaille avec le sel monopotasique de l'acide crocique :



puis en ajoutant de la potasse il se forme :



Ce sel appelé crocéingelb dans le commerce, cristallise en aiguilles oranges, solubles dans l'eau froide, très solubles à chaud, insolubles dans l'alcool, éther et autres dissolvants de ce genre.

Il est peu soluble en présence d'alcalis concentrés, et sous l'influence des acides étendus il se forme un sel monopotasique.

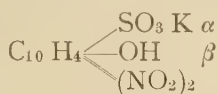
Sel monopotasique.

Si on travaille avec le sel de potassium de l'acide crocique, il se forme lors de la nitration un sel monopotasique qui cristallise de la solution même si on laisse reposer quelque temps le produit de la réaction, au lieu d'ajouter de suite de la potasse. On obtient alors de grandes aiguilles brunes mais impures. Après plusieurs cristallisations de l'eau chaude on a finalement un corps pur cristallisant en aiguilles jaunes.

L'analyse a donné pour le potassium :

Théorie pour $\text{C}_{10} \text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{SO}_3 \text{K} \\ \searrow \text{OH} \\ \searrow (\text{NO}_2)_2 \end{array}$		Expérience
K	11.07	10.98

Il s'est donc formé un sel monopotassique de la formule :



Ce sel s'obtient encore en chauffant le dipotassique avec de l'acide sulfurique étendu et pour le rendement il y a même avantage à transformer d'abord tout le produit de réaction en sel dipotassique.

Le sel monopotassique est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins à froid, il est insoluble dans l'alcool, éther et autres dissolvants de ce genre.

Avec la potasse il redonne un sel dipotassique rougeâtre, et se comporte de même avec la soude et l'ammoniaque en donnant un sel contenant en même temps que le potassium, une de ces bases.

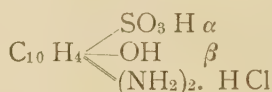
Monochlorhydrate du diamido β naphtol α sulfoné.

En réduisant le dérivé dinitré de l'acide crocique avec l'étain et l'acide chlorhydrique et en chauffant pendant toute la durée de la réaction, on obtient par suite de la réduction un corps ayant la propriété de former un sel double avec l'étain. Celui-ci est peu soluble dans la solution acide et en cristallise en petites tables blanches. Après avoir séparé le sel formé des eaux mères, on le dissout dans l'eau chaude et traite par l'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète de l'étain. Cela fait on filtre, évapore le liquide filtré au bain-marie et dès que la solution commence à se concentrer un peu il en cristallise un corps blanc. Si on ajoute alors encore un peu d'acide chlorhydrique à la solution il y a cristallisation complète du corps formé.

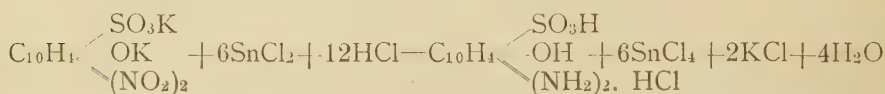
Il s'obtient facilement à l'état pur et donne à l'analyse les résultats suivants :

Théorie pour $C_{10}H_4$ $\begin{cases} SO_3H \\ OH \\ (NH_2)_2 \end{cases}$ HCl		Expérience
C	41.38	41.50
H	3.79	4.1
N	9.65	9.60
CL	12.06	11.8

Ces résultats correspondent à un dérivé diamidé obtenu par la réduction des deux groupes nitro en amides et dont la formule est :



Il s'est donc formé un chlorhydrate de diamido β naph-
tol α sulfoné, isomère de celui préparé par M. Lauterbach et
dont la constitution est : $\alpha_1-\beta_1-\alpha_2=\beta_1$.¹⁾ Ce dernier obtint
également le dérivé diamidé par réduction du dérivé dinitré
correspondant. La réaction qui se passe lors de la réduction
est la suivante :



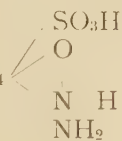
Le dérivé diamidé est un corps blanc cristallisant en ai-
guilles se groupant en forme de verrue ; il est assez soluble
dans l'eau froide, très soluble à chaud, se dissout dans l'alcool
mais pas dans l'éther, benzine et autres dissolvants de ce genre.
Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, mais se
dissout dans cet acide dilué et chaud. La potasse et la soude
dissolvent le dérivé diamidé avec une coloration jaune passant
vite au brun, l'ammoniaque le dissout avec une coloration brun
foncée. Chauffé avec potasse ou soude il se dégage de l'am-
moniaque et les groupes amides sont sans doute remplacés

¹⁾ Lauterbach. Berl. Ber. 14. p. 2028. 1881.

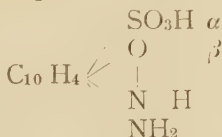
par des hydroxyles, à moins qu'il n'y ait décomposition complète du corps. Avec le chlorure ferrique il donne une belle coloration rouge.

Diimido β naphthol α sulfoné.

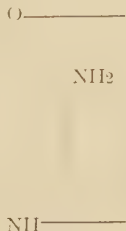
Si on dissout le dérivé diamidé du β naphthol α sulfoné dans un mélange d'eau et d'alcool en solution concentrée et qu'on ajoute du chlorure ferrique, le liquide se colore en rouge avec formation d'un corps cristallisant en aiguilles ayant un reflet verdâtre. Ce corps cristallisé et analysé a donné les résultats suivants :

Théorie pour $C_{10}H_4$ 		Expérience
C	47.61	47.55
H	3.17	3.40
N	11.11	11.31

On peut donc conclure à la formation d'un corps ayant probablement la formule qui suit et qu'on peut désigner sous le nom de diimido β naphthol α sulfoné.

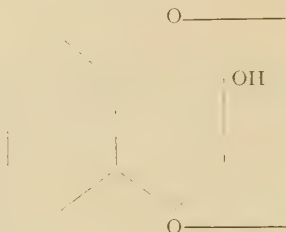


Cependant ce corps isomère de celui trouvé par M. Lauterbach¹⁾ ne paraît pas avoir une dénomination tout à fait exacte sous le nom de diimido, car si on traite :



¹⁾ Lauterbach. Berl. Ber. 14. p. 2028. 1881.

par le carbonate de soude²⁾ il y a dégagement d'ammoniaque et formation d'une oxy- α -naphtoquinone ayant la constitution suivante :



Ce n'est donc pas un vrai diimido mais plutôt une naphthoquinone amidée dans laquelle un O est remplacé par le groupe bivalent $=N-H$; il serait donc plus logique de l'appeler amidonaphto-quinonimide.

Le corps trouvé par M. Lauterbach et celui analysé plus haut, seraient donc des dérivés analogues mais encore sulfonés, et par analogie le diimido naphthol sulfoné pourrait être appelé amidonaphtoquinonimide sulfonée.

Ce diimido est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout à chaud avec une coloration rouge ; très soluble dans l'alcool chaud avec une coloration tirant sur le violet.

En chauffant il se dissout avec une coloration rouge dans les acides étendus ; les acides concentrés le dissolvent à froid, l'acide sulfurique avec une coloration verdâtre, l'acide nitrique coloration rouge, acide chlorhydrique coloration violacée.

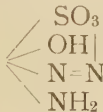
Se dissout dans les alcalis caustiques avec une coloration brune et dégagement d'ammoniaque quand on chauffe. Le groupe amide se trouve sans doute remplacé par un hydroxyle et le groupe imide par un oxygène.

Dérivé diazoïque du diamido β naphthol « sulfoné.

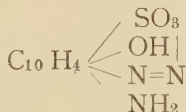
En faisant réagir à froid de l'acide chlorhydrique et du nitrite de soude sur le dérivé diamidé de l'acide crocique, dans les proportions nécessaires à la transformation d'un groupe

²⁾ Diehl et Merz. Berl. Ber. 11. p. 1314. 1878.

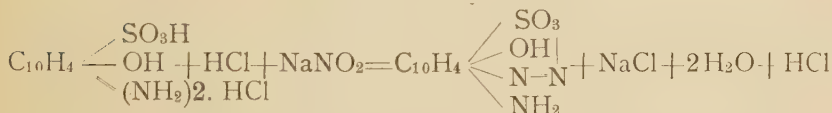
amide en diazo, il y a réaction et on voit peu à peu se former un corps vert qui tombe au fond du vase. Celui-ci bien lavé à l'eau puis à l'alcool a donné en l'analysant :

Théorie pour $C_{10}H_4$ 		Expérience
C	45.28	44.98
H	2.64	2.93
N	15.84	16.10

D'après ces résultats on peut admettre la formation d'un dérivé diazoïque de la formule :



La réaction qui a lieu est la suivante :



C'est un corps vert presque totalement insoluble dans tous les dissolvants; se dissout dans les acides minéraux étendus et chauds avec dégagement d'azote; avec l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique on a une coloration rouge légèrement fluorescente, l'acide nitrique donne une coloration plus jaune, et les acides concentrés le dissolvent à froid.

Avec potasse et soude on a une coloration brune, avec l'ammoniaque elle devient rouge. Exposé à la lumière il brunit assez rapidement. Il donne des colorants rouges avec les différents dérivés des naphthols et des naphtylamines.

SECONDE PARTIE.

SUR

L'acide Naphtionique.

L' α naphtylamine a été obtenue pour la première fois par réduction de l' α nitro-naphtaline, en réduisant par le sulfhydrate d'ammoniaque¹⁾, par le fer et l'acide acétique²⁾, par l'étain ou l'acide chlorhydrique³⁾ ou bien encore par le zinc et l'acide chlorhydrique.⁴⁾

On le prépare le mieux en mélangeant de la nitronaphtaline et de l'eau à parties égales. On chauffe à 80° et introduit peu à peu de la tournure de fer et de l'acide chlorhydrique, puis on traite le produit de la réaction par la chaux, distille à feu nu et rectifie dans des cylindres en fer.

On l'a encore préparé de plusieurs autres manières, entre autres avec l' α naphtol et l'ammoniaque⁵⁾, ou avec l' α naphtol et l'ammoniaque en présence de divers déshydratants, tels que chlorure de zinc⁶⁾ ou chlorure de calcium⁷⁾, puis avec l' α naphtol et acétamide ou formamide sous pression.⁸⁾

Si on traite l' α naphtylamine ainsi obtenue par de l'acide sulfurique concentré ou fumant, on obtient deux dérivés sul-

1) Zinin, An, C. Pharm. 44 p. 283.

2) Béchamp. An. C. Pharm. 92 p. 401.

3) Roussin Jahresb. 1861.

4) Böttcher. Dingl. pol. J. 197.

5) Bad. Anilin et Sodafabrik. Berl. Ber. 14, p. 1589. 1881.

6) Mertz et Weith, Berl. Ber. 13, p. 1298. 1880 et 14 p. 2343. 1881.

7) Benz. Berl. Ber. 16, p. 8, 1883.

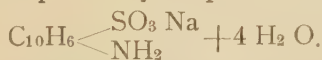
8) Calm. Berl. Ber. 15, p. 608, 1882.

fonés qui se distinguent par leur différence de solubilité dans l'eau. Le dérivé le moins soluble s'obtient aussi si on chauffe longtemps de l' α nitronaphtylamine en solution alcoolique avec du sulfate d'ammoniaque. Dans cette réaction il se forme deux dérivés dont l'un peu stable à l'état libre se décompose facilement en α naphtylamine et acide sulfurique, il a été appelé acide thionaphtamique, par M. Piria¹⁾.

Il lui donne la formule $C_{10}H_7.N.H SO_3H$.

Le dérivé le plus stable fut appelé acide naphthionique. L'identité de cet acide avec celui obtenu de l' α naphtylamine traitée par l'acide sulfurique et qui est aussi difficilement soluble, a été démontré par MM. Schmidt et Schaal²⁾ et par M. Clève³⁾.

On obtient encore des sulfonaphtylamines isomères par la réduction des diverses sulfonitronaphtalines. Les études qui suivent ne portent que sur l'acide naphthionique ou α sulfo α naphtylamine. L'acide naphthionique s'obtient le plus facilement en chauffant le sulfate acide de l' α naphtylamine à une température de 180^0 — 200^0 ⁴⁾. On pulvérise la masse obtenue et on extrait à l'eau bouillante pour enlever un peu d'un isomère soluble qui s'est formé à côté de l'acide naphthionique. Pour purifier cet acide on fait son sel de sodium qui cristallise en grands prismes monocliniques ayant une belle fluorescence verte. Après plusieurs cristallisations on peut avoir le sel de sodium tout à fait pur et ayant pour formule



Si on chauffe au bain-marie presque toute l'eau de cristallisation est éliminée et les cristaux tombent peu à peu en une poussière blanche.

C'est M. Clève qui démontra le premier la constitution de l'acide naphthionique.⁵⁾ Il prépara le dérivé diazoïque de

1) Piria: An. C. Pharm, 78, p. 31. 1851.

2) Schmidt et Schaal, Berl. Ber. 7, p. 1367. 1874.

3) Clève. Jahresb. 1876.

4) Nevile et Winther, Berl. Ber. 13, p. 1948. 1880.

5) Clève Bul. 26, p. 241. 1876.

l'acide naphthionique, qui chauffé avec de l'acide chlorhydrique, donne un acide chlornaphtaline sulfonique, formant avec la potasse un sel de potassium peu soluble.

Il traite ce sel avec le pentachlorure de phosphore qui donne un sulfochlorure de la formule $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$. Ce corps distillé avec un excès de pentachlorure de phosphore donne par suite de l'élimination du groupe SO_2 , une dichloronaphtaline qu'on sépare des autres produits en versant le tout dans l'eau. Elle cristallise de l'eau en aiguilles fusibles à $67^{\circ},5$. Cette dichloronaphtaline est celle qui a les positions $\alpha_1-\alpha_2$ dans le même noyau :



donc la constitution de l'acide naphthionique sera :



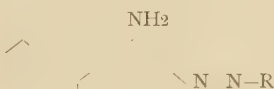
D'autre part M. Atterberg¹⁾ obtint par nitration de l' α chlornaphtaline et réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique de la chlornitronaphtaline obtenue, une α naphtylamine.

Puis en traitant cette même chlornitronaphtaline par le pentachlorure de phosphore il obtint une dichloronaphtaline dont le point de fusion est à $67^{\circ}-68^{\circ}$ et ayant la constitu-

¹⁾ Atterberg. Berl. Ber. 9, p. 926. 1876.

tion $\alpha_1-\alpha_2$ ¹⁾); puis par oxydation de cette dichloronaphtaline on obtient de l'acide dichlorophtalique, ce qui prouve que les deux chlore sont en α dans le même noyau et comme d'autre part elle est identique avec celle de M. Clève, on peut donc admettre la constitution $\alpha_1-\alpha_2$ pour l'acide naphthionique.

M. O. N. Witt démontra aussi plus tard la constitution de l'acide naphthionique dans son travail sur le rouge Congo²⁾. Si on introduit dans l' α naphtylamine un groupe azoïque, ce groupe va toujours se placer en α_2 , par conséquent en para vis à vis de l'amide. On peut admettre qu'il en serait de même dans les α sulfonaphtylamines aussi longtemps que le groupe sulfo n'occupe pas la position α_2 . L' α sulfonaphtylamine qui a cette position occupée ne se combinerait donc plus avec un groupe azoïque ou ce dernier rentrerait en β , c'est-à-dire en ortho par rapport à l'amide. L'acide naphthionique doit donc satisfaire à cette condition s'il a en effet la position $\alpha_1-\alpha_2$, et les dérivés azoïques correspondants auraient la formule générale :



SO₃H

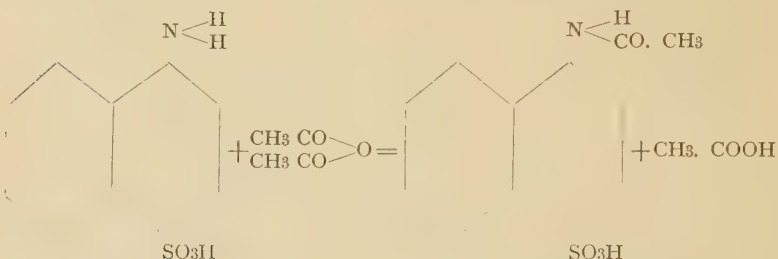
Ces dérivés azoïques devraient donner une sulforthonaphtylènediamine, qui à son tour donnerait par réduction des dérivés de la quinoxaline. Ce fait s'étant vérifié par l'expérience on peut en conclure que dans l'acide naphthionique le groupe sulfonique est en para vis à vis de l'amide.

¹⁾ Atterberg. Berl. Ber. 9, p. 1187. 1876.

²⁾ O. N. Witt. Berl. Ber. 19, p. 1720. 1886.

Acide acétyle nitro naphthionique. Sel d'ammoniaque.

En chauffant ensemble de l'acide naphthionique et de l'anhydride acétique à environ 140° pendant une ou deux heures on obtient un dérivé acétylé d'après la réaction :

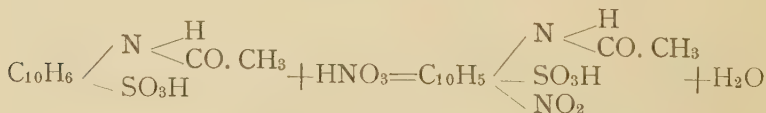


L'acétylation terminée, on broie le produit obtenu en le mélangeant avec de l'acide sulfurique concentré, de façon à ce qu'il y soit finement divisé; puis on nitre.

Les proportions à prendre sont les suivantes :

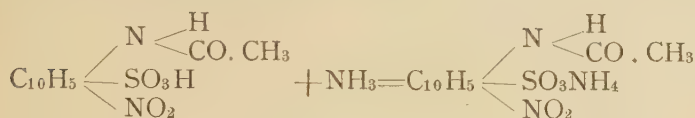
- 1 de dérivé acétylé
- 8 d'acide sulfurique
- 1 d'acide nitrique fumant.

Pour la nitration on maintient la température assez basse, entre 0° et + 5°, et on ajoute peu à peu l'acide nitrique mélangé avec un peu d'acide sulfurique. La réaction est la suivante :



Quand la nitration est terminée, on laisse monter la température jusque vers 10°, puis on verse rapidement sur la glace, et on voit se former un précipité floconneux assez soluble dans l'eau. On le laisse reposer un jour puis on filtre, élimine avec la presse le plus d'acide possible et on neutralise ensuite avec

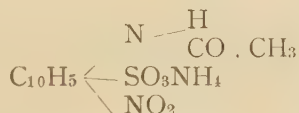
de l'ammoniaque. Il se forme alors le sel ammoniacal du dérivé nitré, d'après la réaction :



On dissout dans l'eau bouillante, filtre et cristallise plusieurs fois pour avoir le corps formé à l'état pur. L'analyse a donné les résultats suivants :

Théorie pour $\text{C}_{10}\text{H}_5 \begin{array}{l} \swarrow \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \nearrow \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \\ \swarrow \text{SO}_3\text{NH}_4 \\ \searrow \text{NO}_2 \end{array}$		Expérience
C	44.03	43.95
H	3.97	4.32
N	12.84	13.03
S	9.78	10.00

On voit que ces résultats correspondent à un corps de la formule :



L'acide nitro-acétyle naphthionique est difficile à obtenir à l'état libre à cause de sa facile décomposition au contact des acides. Le sel est un corps jaune cristallisant de l'eau en aiguilles soyeuses, il est très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, pas du tout dans l'éther et les autres dissolvants. Avec les acides même étendus il y a décomposition du corps avec élimination des groupes sulfo et acétyle, et formation de nitronaphtylamine, dont on peut constater la présence en neutralisant avec l'ammoniaque la solution chauffée avec un acide ; on voit alors apparaître des flocons rouges qui sont de la nitronaphtylamine,

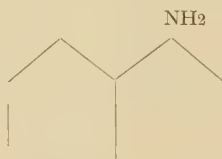
La potasse et la soude le dissolvent à froid avec élimination du groupe acétyle et de l'ammoniaque et formation du sel correspondant. Avec le carbonate de soude à froid, il se forme simplement un sel de soude.

Détermination de la position du groupe nitro.

Si on traite l'acide nitro-acétyle naphthionique avec de l'acide sulfurique étendu et chaud, les groupes sulfo et acétyle sont éliminés et il se forme un sel d'une nitronaphtylamine :



Celui-ci traité par l'ammoniaque donne une nitronaphtylamine libre qui a son point de fusion à 118^0 — 119^0 . C'est donc la même que celle obtenue par MM. Beilstein et Kuhlberg¹⁾ en réduisant l' α dinitronaphtaline fusible à 218^0 , par le sulfhydrate d'ammoniaque et qui a la position $\alpha_1=\alpha_2$.



NO₂

D'après cela les différents groupes de l'acide nitro-acétyle naphthionique auraient les positions :



|

NO₂

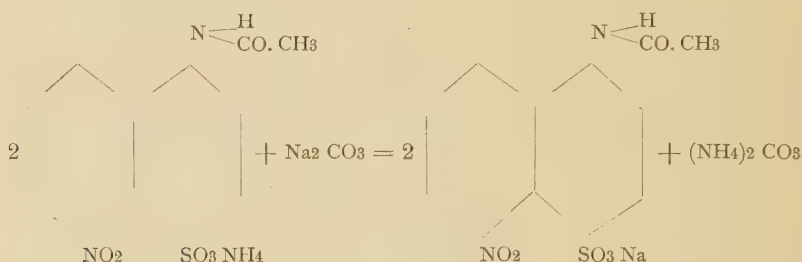
SO₃ NH₄

¹⁾ Beilstein et Kuhlberg. An. G. Pharm. 169, p. 81, 1873.

et par conséquent à la constitution donnée plus haut pour l'acide nitroacétyl naphthionique $\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha_2$.

Acide nitro acétyl naphthionique. Sel de Sodium.

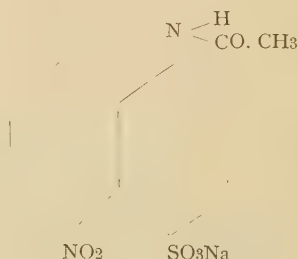
Si on fait réagir sur l'acide nitroacétyl naphthionique du carbonate de soude et qu'on laisse reposer quelque temps il y a réaction :



Après plusieurs cristallisations on a un corps tout à fait pur qui donne à l'analyse :

Théorie pour C_{10}H_5		Expérience
$ \begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{NO}_2 \end{array} $		
Na	6.92	7.07

Il s'est donc formé d'après ce résultat, un sel de sodium de l'acide nitro-acétyl naphthionique et dont la formule développée est :



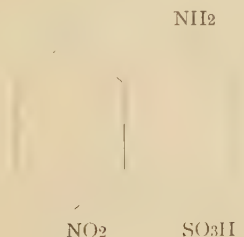
Ce sel est très soluble dans l'eau chaude et en cristallise sous forme d'aiguilles jaunes, presque insoluble dans l'alcool, complètement dans les autres dissolvants. Se comporte comme le sel d'ammoniaque vis à vis des acides et des alcalis caustiques.

Acide nitro naphthionique.

En traitant le sel d'ammoniaque de l'acide nitroacétyle naphthionique par de la potasse caustique à 25—30 0/0 de façon à le dissoudre totalement et si on laisse reposer cette solution quelques jours, il en cristallise un corps rouge. Celui-ci filtré, dissout dans l'eau et cristallisé donne en le traitant ensuite par l'acide chlorhydrique étendu, des aiguilles blanches peu solubles. Purifiées elles ont donné à l'analyse:

Théorie pour $C_{10}H_5 \begin{array}{c} NH_2 \\ \diagup \\ SO_3H \\ NO_2 \end{array}$		Expérience
C	44.77	45.00
H	2.98	3.25
N	10.44	10.38
S	11.94	12.20

On voit que ces résultats correspondent à un corps de la formule



Sel de Potassium.

Le sel de potassium s'obtient comme nous l'avons vu plus haut, par l'action de la potasse caustique sur l'acide nitro-acétyle naphthionique, à froid. La réaction est plus rapide si on dissout le sel d'ammoniaque de l'acide nitroacétyle naphthionique, dans le moins possible d'eau chaude qu'on laisse refroidir jusque vers 50—60° et qu'on ajoute alors une solution très concentrée de potasse. Au bout d'une journée tout le sel de potassium a alors cristallisé de la solution; après plusieurs cristallisations on obtient ce sel à l'état pur et l'analyse donne

Théorie pour $C_{10}H_5 \begin{matrix} \nwarrow NH_2 \\ \leftarrow SO_3K \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$	Expérience
K 12.74	12.81

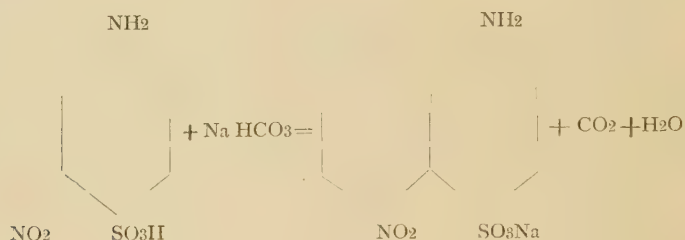
Il s'est donc bien formé un corps de la formule



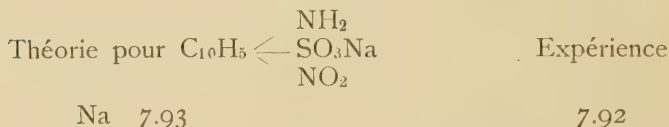
Il est très soluble dans l'eau et en cristallise en belles tables rouges, peu soluble dans l'alcool, complètement insoluble dans l'éther et les autres dissolvants. Les acides le transforment en acide nitronaphthionique libre. Se dissout dans les alcalis caustiques dilués, mais est peu soluble dans les concentrés.

Sel de Sodium.

Le sel de sodium s'obtient si on fait réagir sur l'acide nitronaphtionique du carbonate de soude ou mieux du bicarbonate, on a



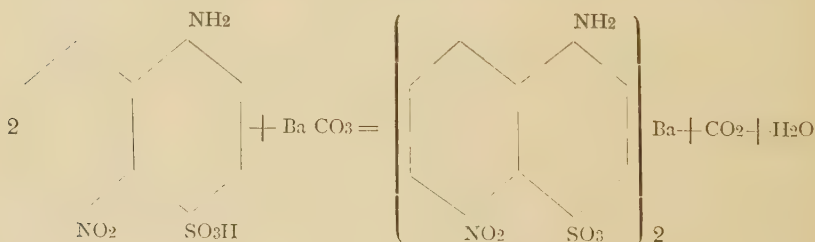
L'analyse a donné



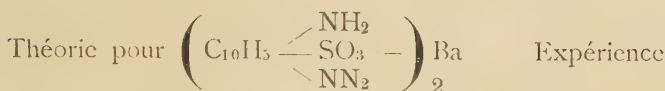
Il s'est donc formé le sel de sodium de l'acide nitronaphtionique. C'est un corps orange cristallisant en tables, très soluble dans l'eau. Les autres propriétés sont analogues à celles du sel de potassium.

Sel de Baryum.

Il s'obtient avec l'acide nitronaphtionique et le carbonate de baryum. On chauffe à l'ébullition puis on filtre, la réaction est la suivante :



L'analyse a donné



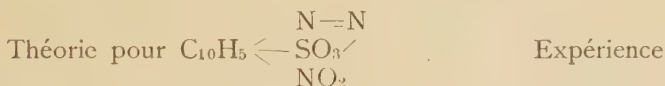
Ba 20.41

20.22

Ce sont des tables rouge-foncées; il est plus soluble dans l'eau que les sels de potassium et de sodium; quant aux autres propriétés elles sont les mêmes.

Dérivé diazoïque de l'acide nitronaphtionique.

Ce dérivé diazoïque se prépare en faisant réagir sur l'acide nitronaphtionique les quantités théoriques d'acide chlorhydrique et de nitrite de soude; en travaillant à froid il se forme peu à peu un corps jaune-gris qui est insoluble dans l'eau. Celui-ci filtré bien lavé à l'eau froide et à l'alcool, puis séché, a donné à l'analyse



C 43.01

42.93

H 1.79

2.01

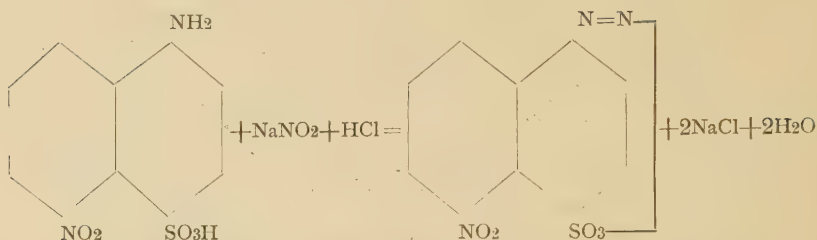
N 15.05

15.18

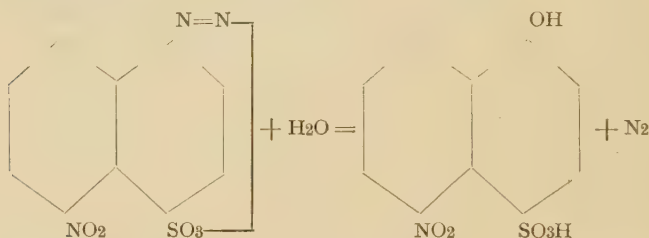
Ces résultats correspondent à un dérivé diazoïque de la formule



La réaction qui a lieu est la suivante



Ce dérivé diazoïque se présente au microscope sous forme de petites tables cristallines, presque totalement insolubles dans les divers dissolvants. Quand on le chauffe avec l'eau il se décompose on donnant une coloration rouge qui est probablement due à la formation d'un naphtol



se combinant ensuite avec la partie intacte du dérivé diazoïque.

Ce dérivé diazoïque chauffé avec un acide dilué laisse dégager son azote. Il se combine avec beaucoup d'autres substances pour donner des matières colorantes. A l'état sec il est très explosif et peut détonner au moindre choc. Sur la flamme il déflagre vivement.

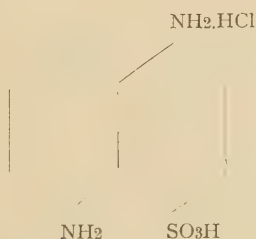
Monochlorhydrate de naphtylène diamine sulfonée.

En réduisant l'acide nitronaphtionique avec l'étain et l'acide chlorhydrique, il se forme lors du refroidissement de la solution un sel double entre le produit de réduction et l'étain, celui-ci est peu soluble en solution acide et peut se recueillir

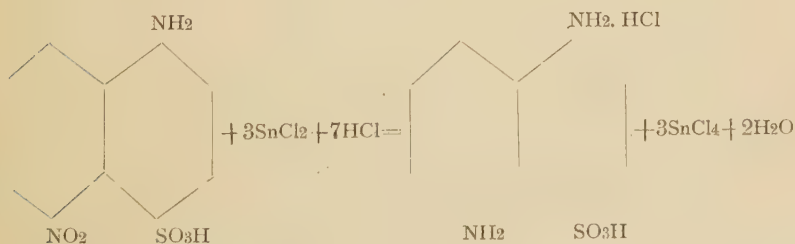
totallement. Quand il est séparé de l'acide on le dissout dans l'eau chaude et on traite par l'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète de l'étain qu'on enlève en filtrant. Le liquide filtré est évaporé et quand la solution commence à se concentrer on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, puis en laissant cristalliser on obtient un corps blanc, qui purifié a donné à l'analyse les résultats suivants :

Théorie pour $C_{10}H_5$ $\begin{cases} NH_2 \cdot HCl \\ SO_3H \\ NH_2 \end{cases}$		Expérience
C	43.79	44.11
H	4.01	4.32
N	10.02	10.08
Cl	12.77	12.37

On voit que ces résultats correspondent à un corps de la formule



et qui s'est formé d'après la réaction



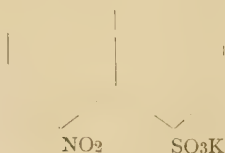
C'est un corps blanc, brillant, cristallisant en tables solubles dans l'eau, peu dans l'alcool ordinaire, facilement soluble dans l'alcool un peu étendu avec une coloration violette. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent, l'acide nitrique étendu et l'acide sulfurique concentré le détruisent, tandis que l'acide chlorhydrique concentré le laisse intact. Se dissout dans les alcalis étendus. Avec le chlorure ferrique il donne une coloration rouge passant rapidement au brun.

Matière colorante dérivant du diazo de l'acide nitronaphtionique et de l'acide crocique.

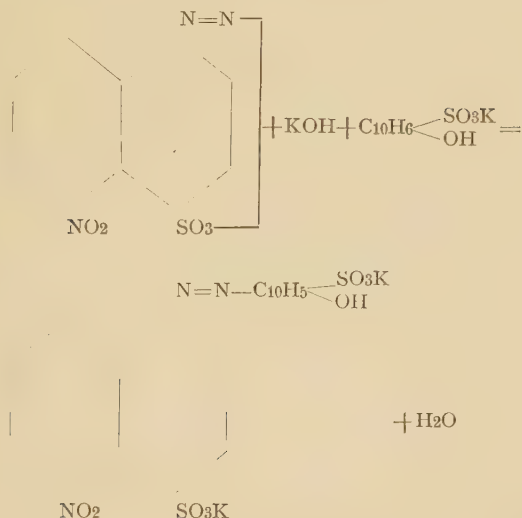
En dissolvant l'acide crocique dans la quantité calculée de potasse pour former le sel de potassium, et si on ajoute la quantité théorique du dérivé diazoïque de l'acide nitronaphtionique, il se forme une matière colorante rouge. On prend encore une molécule de potasse pour saturer le groupe sulfo du dérivé diazoïque. Ce colorant plusieurs fois cristallisé a donné à l'analyse :

	Théorie pour $C_{10}H_5 \begin{smallmatrix} \diagup N-N-C_{10}H_5 \\ \diagdown SO_3K \\ NO_2 \end{smallmatrix}$	Expérience
C	41.45	41.53
H	1.89	2.11
N	7.27	6.98
K	13.47	13.12

D'après ces résultats on voit qu'il y a eu copulation entre une molécule du dérivé diazoïque et une molécule d'acide crocique pour former un corps de la formule



La réaction qui a lieu est la suivante



Ce corps cristallise en tables rouges très solubles dans l'eau chaude, il est aussi soluble dans l'alcool, insoluble dans les autres dissolvants. Les acides étendus le dissolvent avec une coloration rouge, l'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration violette.

Les alcalis caustiques le dissolvent avec une coloration violette.

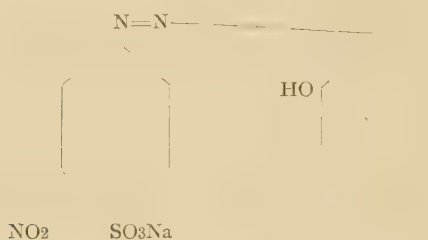
Il tire bien sur la laine et la soie en solution acide, en donnant une nuance analogue à certains ponceaux.

Matière colorante dérivant du diazo de l'acide nitro-naphtionique et du β naphthol.

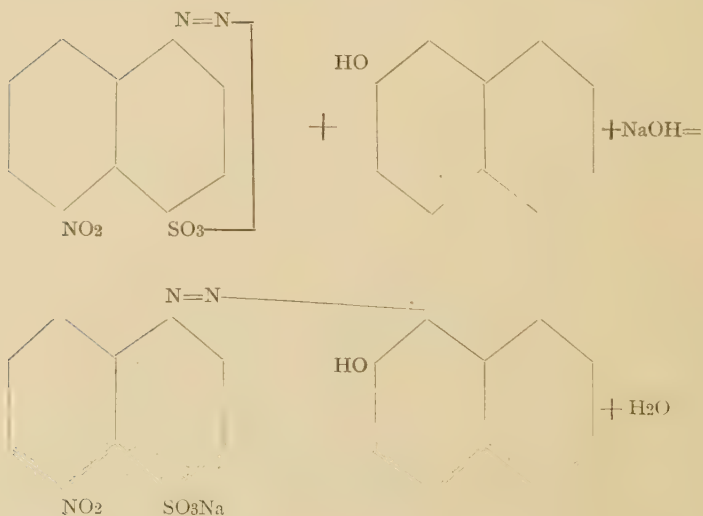
On dissout une molécule de β naphthol dans la quantité nécessaire de soude et on ajoute ensuite une molécule du dérivé diazoïque de l'acide nitronaphtionique; il se précipite de suite un colorant rouge qui cristallisé de l'eau a donné à l'analyse

Théorie pour $C_{10}H_5$		$N=N-C_{10}H_6OH$ SO_3Na NO_2	Expérience
C	53.93		53.69
H	2.69		2.87
N	9.44		9.40
Na	5.16		4.89

Ce colorant est le résultat d'une copulation entre le dérivé diazoïque et le β naphthol et répond à la formule



Ce corps se forme d'après la réaction suivante



Il cristallise en tables de l'eau chaude dans laquelle il est assez bien soluble, se dissout dans l'alcool chaud, encore mieux s'il est un peu étendu d'eau. Il est décomposé par les acides dilués chauds, l'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration violette passant au vert quand on chauffe. Les alcalis caustiques dilués le dissolvent avec une coloration rouge passant au violet quand on chauffe. Les alcalis caustiques concentrés le dissolvent avec une coloration violette.

Il tire bien sur la laine et la soie en solution acide en donnant un rouge un peu plus brun que celui de l'acide crocique.

RÉSUMÉ.

PREMIÈRE PARTIE.

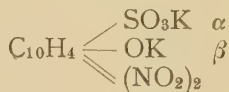
Sur le β Naphtol α sulfoné.

1. Détermination de la position du groupe sulfo dans le β naphtol α sulfoné.

On transforme l'acide crocique en naphtylamine sulfonée, en faisant réagir avec de l'ammoniaque en tube scellé. On diazote cette naphtylamine, élimine le groupe $N=N-Cl$ en chauffant avec l'alcool, puis en fondant la sulfonaphtaline obtenue avec de la potasse il se forme de l' α naphtol; le groupe sulfo occupe donc une position α dans l'acide crocique.

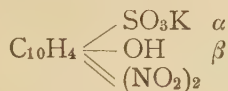
2. Acide dinitro β naphtol α sulfoné. Sel dipotassique.

On nitre l'acide crocique en solution aqueuse en prenant une partie d'acide crocique, quinze parties d'eau et un c. m. c. d'acide nitrique concentré par gramme de substance. On obtient un dérivé dinitré qui traité par la potasse donne un sel dipotassique. Ce sont des aiguilles oranges.



3. Sel monopotassique.

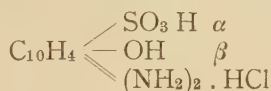
Il cristallise de la solution contenant le dérivé nitré, ou s'obtient encore en chauffant le sel dipotassique avec de l'acide sulfurique dilué. Aiguilles jaunes.



4. Monochlorhydrate du diamido β naphтол α sulfoné.

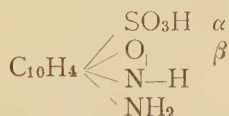
On réduit le dérivé dinitré avec l'étain et l'acide chlorhydrique. Le sel double formé avec l'étain est décomposé par l'hydrogène sulfuré et donne le dérivé diamidé libre qu'on a à l'état de monochlorhydrate.

Il cristallise en aiguilles blanches.



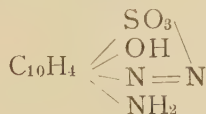
5. Diimido β naphтол α sulfoné.

Il s'obtient par l'action du chlorure ferrique sur le dérivé diamidé du β naphтол α sulfoné. Aiguilles brunes à reflet verdâtre.



6. Dérivé diazoïque du diamido β naphтол α sulfoné.

Il s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique et du nitrite de soude sur le dérivé diamidé du β naphтол α sulfoné. C'est un corps vert brunissant assez rapidement à la lumière.

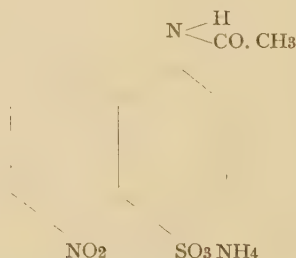


SECONDE PARTIE.

Sur l'acide Naphtionique.

7. Acide nitro acétyle naphtionique. Sel d'ammoniaque.

On acétyle l'acide naphtionique, ce dérivé acétylé est ensuite finement divisé et suspendu dans huit fois son poids d'acide sulfurique, puis on nitre à une température variant entre 0 et $+5^{\circ}$. On verse sur la glace, filtre et fait le sel d'ammoniaque



Ce sont des aiguilles jaunes. Ce corps est très sensible aux acides et perd facilement ses groupes sulfo et acétyle.

8. Détermination de la position du groupe nitro.

On élimine les groupes acétyle et sulfo en chauffant avec un acide dilué l'acide nitro acétyle naphtionique, puis on neutralise avec l'ammoniaque pour avoir la nitronaphtylamine libre. Cette nitronaphtylamine fond à $118-119^{\circ}$ et est donc ana-

logue à celle de MM. Beilstein et Kuhlberg dont la position est $\alpha_1 = \alpha_2$

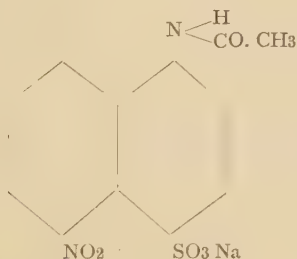
NH₂

NO₂

Cette nitronaphtylamine donne aussi une α nitronaphtaline quand on diazote et chauffe avec l'alcool. Elle est analogue à celle de MM. Beilstein et Kuhlberg et de M. de Aguiar.

9. Acide nitro acétyle naphthionique. Sel de Sodium.

On fait réagir du carbonate de soude sur le sel d'ammoniaque de l'acide nitro acétyle naphthionique.

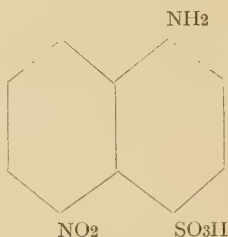


Ce sont des aiguilles jaunes.

10. Acide nitro naphthionique.

En traitant l'acide nitro acétyle naphthionique par de la potasse à 25—30 °/o, il y a élimination des groupes acétyle et ammoniacque, avec formation d'un sel de potassium qu'on traite

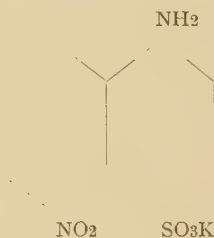
par l'acide chlorhydrique pour avoir le corps libre. Ce sont des aiguilles blanches.



11. Sel de Potassium.

Par l'action de la potasse sur l'acide nitro acétyle naphthionique à froid ou mieux à 50—60°.

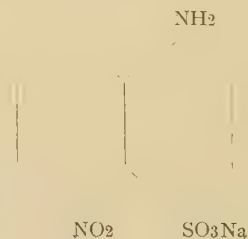
Cristallise en tables rouges.



12. Sel de Sodium.

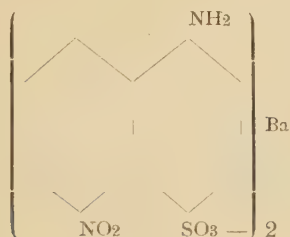
On fait réagir le bicarbonate de soude sur l'acide nitro-naphthionique.

Ce sont des tables oranges.



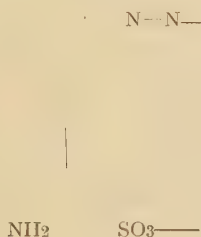
13. Sel de Baryum.

S'obtient par l'action du carbonate de baryum sur deux molécules d'acide nitronaphtionique. Cristallise en tables de couleur rouge foncée.



14. Dérivé diazoïque de l'acide nitronaphtionique.

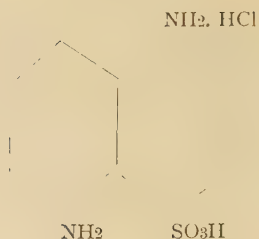
On traite l'acide nitronaphtionique par l'acide chlorhydrique et le nitrite de soude, à basse température.



C'est un corps jaune-gris, très explosif et donnant d'assez beaux colorants rouges.

15. Monochlorhydrate de naphtylène-diamine sulfonée.

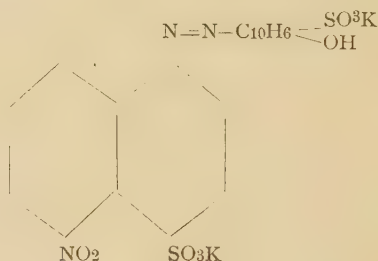
On réduit l'acide nitronaphtionique par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le sel double formé avec l'étain est décomposé par l'hydrogène sulfuré et la solution restante contient la naphtylène-diamine sulfonée à l'état de chlorhydrate.



Cristallise en tables blanches.

16. Colorant dérivant du diazo de l'acide nitronaphtionique et de l'acide crocique.

Par l'action d'une molécule du diazo de l'acide nitronaphtionique sur une molécule d'acide crocique et deux molécules de potasse.



C'est un colorant rouge cristallisant en tables; teint la laine et la soie avec une nuance analogue aux ponceaux.

17. Colorant dérivant du diazo de l'acide de nitronaphtionique et du β naphtol.

On fait réagir une molécule du diazo de l'acide naphtionique avec une molécule de β naphtol et une molécule de soude. On obtient ainsi un colorant rouge-brun, qui cristallise

en forme de tables et teint la laine et la soie en solution acide avec une nuance rouge.

